

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-085019

(43)Date of publication of application : 30.03.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/88
H01M 4/86
H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 11-262921

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.1999

(72)Inventor : YOSHITAKE MASARU
KOKUKYO YASUHIRO
ENDO EIJI

(54) HIGH POLYMER SOLID FUEL CELL AND MANUFACTURE OF ELECTRODE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve durability while having high open circuit voltage by forming a gas diffusion layer by flattening the surface by applying a hot press, oppositely arranging a pair of water repellent carbon layers, and arranging a catalyst layer in contact with the surface of the water repellent carbon layers after forming the water repellent carbon layers on the surface of carbon cloth.

SOLUTION: A solid high polymer fuel cell is composed of an ion exchange membrane and an electrode in contact with both sides of it, the electrode is composed of a gas diffusion layer and a catalyst layer, and the gas diffusion layer is composed of a carbon cloth and water repellent carbon layers formed on the surface. The carbon cloth is desirably 100 to 600 μ m thick, and the water repellent carbon layers include a water repellent fluororesin and carbon black, and has a thickness of 10 to 100 μ m. A hot press is desirably applied to the carbon cloth at 100 to 250° C and 15 to 150 kg/cm². The surface is flattened so that damage of the ion exchange membrane is reduced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-85019

(P2001-85019A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード(参考)

H 0 1 M 4/88

H 0 1 M 4/88

C 5 H 0 1 8

H 5 H 0 2 6

K

4/86

4/86

U

8/02

8/02

E

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-262921

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(22) 出願日

平成11年9月17日 (1999.9.17)

(72) 発明者 吉武 優

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 国狭 康弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 100080229

弁理士 石田 康昌 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池およびそのための電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガス拡散層を改良し耐久性に優れた固体高分子型燃料電池およびそのための電極の製造方法を提供する。

【解決手段】 カーボンクロスの上に撥水性カーボン層を形成した後ホットプレスを施し表面を平坦化したものをガス拡散層とし、次いで撥水性カーボン層に隣接して触媒層を配置することにより電極を構成し、目的とする燃料電池を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】触媒層とガス拡散層とからなる固体高分子型燃料電池用電極の製造方法において、カーボクロス
の表面に撥水性カーボン層を形成した後、ホットプレス
を施し表面を平坦化してガス拡散層とし、触媒層を前記
撥水性カーボン層表面に接触させて配置することを特徴
とする固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 2】ホットプレスの条件が、温度 100～250℃かつプレス圧力 15～150 kg/cm²である請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 3】カーボクロスが 100～600 μm の厚さを有し、撥水性カーボン層が撥水性フッ素樹脂およびカーボンブラックを含有しかつ 10～100 μm の厚さを有し、かつ前記撥水性カーボン層の成分は前記カーボクロスの厚さの 3 分の 1 を超えてはカーボクロス中に侵入していない請求項 1 又は 2 記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 4】撥水性カーボン層に含まれる撥水性フッ素樹脂とカーボンブラックの混合比率が重量比で 2 : 8～5 : 5 である請求項 3 記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 5】カーボクロスの表面に撥水性カーボン層を形成した後、ホットプレスを施し表面を平坦化してガス拡散層とし、該ガス拡散層の前記撥水性カーボン層側表面に触媒層を形成したものを電極として 2 枚作製し、それぞれの触媒層を内側に向けて前記 2 枚の電極を対向させ、間にイオン交換膜を挟んで接合する工程により、触媒層を前記撥水性カーボン層表面に接触させて配置する固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 6】カーボクロスの表面に撥水性カーボン層を形成した後、ホットプレスを施し表面を平坦化してガス拡散層とし、イオン交換膜の両面にそれぞれ触媒層を形成し、その両外側から前記触媒層が前記撥水性カーボン層表面と接するように前記ガス拡散層 2 枚で挟み込む工程により、触媒層を前記撥水性カーボン層表面に接触させて配置する固体高分子型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規固体高分子型燃料電池およびそのための電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり、地球環境への悪影響が殆どない発電システムとして注目されている。この中でも特に、固体高分子型燃料は、近年の研究の急速な進展により高出力密度化が可能になっており、実用化がおおいに期待されている。

【0003】このような燃料電池の電極に使用するガス拡散層の材料には、カーボクロスが特に面方向へのガス拡散性に優れているのでカーボンペーパーと同様に広

く用いられている。しかしながら、カーボクロスを実際にガス拡散層材料として使用する場合、カーボクロスは、本質的に織布であるため目開きおよび凹凸があり、またしなやかすぎるため触媒層と十分に接触させるだけでは形状が保持されにくい。これを改善する方法として、表面上あるいはカーボクロスにある程度侵入させた状態でカーボンブラックと撥水性フッ素樹脂の混合物で目詰めする方法（特開平 10-261421 号公報参照。）が提案されている。

10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前記従来法について検討したところ、この方法では、カーボクロスの良好なガス拡散性を活かすためには撥水性カーボン層で充填される部分を、カーボクロスの厚さの半分以下程度と少なくしてあるためカーボクロス本体の形状の影響が大きく、凹凸がまだかなり残っていることを見出した。

【0005】さらに、固体高分子型燃料電池を作製する場合電極-イオン交換膜の接合に際して、上記のようなカーボクロス上に形成された撥水性カーボン層を有するガス拡散層上にそのまま触媒層を形成して、その触媒層をイオン交換膜に接合（例えば、ホットプレス法で）したり、イオン交換膜の両面に触媒層が一体に形成された触媒層/イオン交換膜/触媒層体の両外側からそのまま、2 組のガス拡散層で挟み込み、または触媒層/イオン交換膜/触媒層体の両外側にそれぞれガス拡散層を接合する。この場合、イオン交換膜に、それに接する撥水性カーボン層の表面の凹凸により厚みむらが生じることも見出された。その凹凸の度合いは、カーボクロスの厚さや撥水性カーボン層の厚さに応じて大きく変わらうが、例えばカーボクロスの厚さが 400 μm でカーボン層の厚さが 60 μm であるガス拡散層材料については、糸が重なり合っていない箇所では 230 μm にも薄くなっていることを確かめた。

【0006】さらには、局所的に存在する突起物により膜が損傷を受けたりすることが多々あり、それに起因して作製される高分子型燃料電池の耐久性について影響を与えることが推測された。

【0007】以上のような状況下、従来のガス拡散層を改良して、耐久性に優れた固体高分子型燃料電池を提供することが求められている。したがって、本発明の目的は、ガス拡散層を改良し耐久性に優れた固体高分子型燃料電池およびそのための電極を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は触媒層とガス拡散層とからなる固体高分子型燃料電池用電極の製造方法において、カーボクロスの表面に撥水性カーボン層を形成した後、ホットプレスを施し表面を平坦化してガス拡散層とし、触媒層を前記撥水性カーボン層表面に接触させて配置することに特徴を有する固体高分子

子型燃料電池用電極およびこれを使用した固体高分子型燃料電池の製造方法に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について説明する。

【0010】本発明において、ガス拡散層はカーボクロスとその表面に形成される撥水性カーボン層とからなるが、カーボクロスは、その厚さが好ましくは100～600 μ m程度であり、撥水性カーボン層には好ましくは撥水性フッ素樹脂およびカーボンブラックが含まれる。

【0011】カーボクロスはカーボン短繊維を縫った糸を織布にしたものであり、カーボクロスとして使用され、知られ、あるいは開発されるものを使用することができる。

【0012】カーボクロスの表面に形成される撥水性カーボン層については、従来より知られている方法により形成することができ、撥水性を有するカーボン層を形成すればよい。この場合、カーボンブラックと撥水性を有する樹脂を含有する層が好ましく採用される。より好ましくは、カーボクロスの表面をカーボンブラックと撥水性フッ素樹脂を含む混合物である撥水性カーボン層で一部を目詰めたものを使用する。この場合の撥水性フッ素樹脂は特に制限されず、溶媒に溶解できるものでもできないものでもよい。

【0013】撥水性カーボン層は、その厚さが好ましくは10～100 μ m程度であり、この撥水性カーボン層は前記カーボクロス表面に形成されるが、そのカーボクロスの厚さの3分の1以上その中に撥水性カーボン層の成分が侵入しないように形成するのが好ましい。撥水性カーボン層の成分がカーボクロス表面から厚さ方向に侵入することによりアンカー効果を発揮するので好ましいが、カーボクロスの厚さの3分の1以上侵入するとカーボクロスの良好なガス拡散性が失われてしまうので、好ましくない。

【0014】本発明におけるホットプレスの条件については、撥水性カーボン層が形成されたカーボクロスに対し好ましくは温度100～250℃およびプレス圧力15～150kg/cm²程度の条件でホットプレスを施し、ガス拡散層の撥水性カーボン層側表面を平坦化する工程を実施することができる。

【0015】ホットプレスを施して平坦化したガス拡散層に隣接して触媒層を配置する工程としては、好ましくは該ガス拡散層の前記撥水性カーボン層側表面に触媒層を形成したものを電極として2枚作製し、それぞれの触媒層を内側に向けて前記2枚の電極を対向させ、間にイオン交換膜を挟んで接合する工程、あるいはイオン交換膜の両面にそれぞれ触媒層を形成し、その両外側から前記触媒層が前記撥水性カーボン層表面と接するように前記ガス拡散層2枚で挟み込む工程により、触媒層を前記

撥水性カーボン層表面に接触させて配置する固体高分子型燃料電池を製造することができる。

【0016】なお、本発明において固体高分子型燃料電池は、イオン交換膜とその両側に接して存在する電極（カソードおよびアノード）とで構成されている。電極はガス拡散層と触媒層とから構成され、イオン交換膜は、電極の触媒層側と接して電極と接合されている。

【0017】本発明において、ガス拡散層上に触媒層を形成する場合、ガス拡散層の平坦化された撥水性カーボン層の表面上に触媒層を形成するが、このときアノード用とカソード用とで2組調製する必要がある。これらをイオン交換膜に接合する工程では、それぞれイオン交換膜の両外側にそれぞれ触媒層が接するように配置して接合すると目的とする燃料電池が作製される。

【0018】また、イオン交換膜の両面にそれぞれ触媒層が形成された触媒層／イオン交換膜／触媒層体を使用し、この両外側から2枚のガス拡散層で挟み込む場合、ガス拡散層の平坦化した表面が触媒層と接するように挟み込む。このとき、触媒層／イオン交換膜／触媒層体は両外側に配置されたガス拡散層と接合することも好ましい。

【0019】本発明ではホットプレスの工程により、ガス拡散層の撥水性カーボン層表面の凹凸が平坦化されるとともに表面上の粉末塊による突起物がならされ、イオン交換膜の接合時の膜厚むらおよびカーボクロスのけば立ちによる膜の損傷が軽減され、平坦な接合面を有する電極－イオン交換膜接合体を作製することができる。

【0020】本発明の製造方法においてホットプレスによりガス拡散層が平坦化される程度やその平坦化の状態については、光学顕微鏡および電子顕微鏡などでガス拡散層の断面を観察することにより従来法との比較の上で容易に確認することができる。

【0021】電極－イオン交換膜接合体の形成方法としては一般的なホットプレス接合（例えば、特開平8-7897号公報参照。）やロール間を通す熱融着（特開平8-329962号公報参照。）の他に、特殊な接着剤を用いてイオン交換膜と電極とを接合する接着法（特開平7-254420号公報参照。）など各種の方法が提案されているが、これらの方法を適宜利用することができる。

【0022】なお、本発明に使用するイオン交換膜としては、特に制限は無い。補強された膜でも補強されていない膜でも使用でき、例えばデュボン社製ナフィオン（商品名）、ジャパンゴアテックス社製ゴア・セレクト（商品名）等が使用できる。

【0023】ガス拡散層を形成するため前記ホットプレス条件については、カーボクロス表面上の撥水性カーボン層の変形し易さを考慮すると、好ましくは100～250℃、より好ましくは150～200℃で実施する必要がある。

【0024】100℃未満でのプレス温度ではカーボンをクロスを構成するカーボン繊維間同士の間隔を詰める効果は得られるが、低温なためフッ素樹脂を比較的多く含むカーボン層の流動性を得られ難く、表面凹凸の起伏を緩やかにし難い。一方、250℃を超えるプレス温度は、撥水性カーボン層内の撥水性フッ素樹脂に対して化学的に悪影響を及ぼす可能性があることを考慮すると、耐熱性の点から好ましくない。

【0025】上記の好ましい温度範囲については、撥水性カーボン層の組成が撥水性フッ素樹脂とカーボンブラックとで2:8~5:5（重量比）であることを考慮して決定された。この組成はフッ素樹脂のバインダー効果と多孔度、導電性および撥水性がバランスよく得られるように決められている。

【0026】この場合、フッ素樹脂の含有率が20%未満の場合、撥水性の持続力が十分ではなく濡れ易く電池反応生成水などを排出し難くなりフラッドイングが起こり易くなるので好ましくない。また、この場合フッ素樹脂のバインダー効果が得られ難く、粉末層が崩れ落ちたりするので、この点からも好ましくない。

【0027】一方、フッ素樹脂の比率が50%を超えると、撥水性に関しては十分であるがフッ素樹脂は絶縁物であるため抵抗が大きくなり導電性が大きく低下するので好ましくない。

【0028】また、ここで使用するフッ素樹脂として、好ましくはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）およびエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）を採用することができる。

【0029】プレス圧力については、15~150kg/cm²程度が好ましい。15kg/cm²未満ではカーボンをクロスを構成するカーボン繊維間の間隔が詰まらずカーボンをクロス自体の凹凸が大きく残存する。一方、150kg/cm²を超えるとより平坦なものが得られるものの、ガス拡散層の厚さがかなり薄くなり、カーボン層の細孔が潰れてガス拡散性が大きく低下するため、何れも好ましくない。

【0030】プレス時間については特に限定されないが、30秒~10分程度が好ましく、カーボン層が変形する時間を考慮すると2~5分程度が特に好ましい。

【0031】

【作用】カーボンをクロス表面を撥水性カーボン層で目詰めをした後、プレスすることにより、カーボンをクロス糸を構成する束状のカーボン繊維の間隔が狭まることによりカーボンをクロス全体が平坦になる。また、目詰め

した撥水性カーボン層は加熱することにより流動性を帯び易く、カーボンをクロスの平坦化に合わせて変形しその凹凸も緩やかになる。さらに、撥水性カーボン層の突起状の粉末塊も押し潰されることによりならされ、得られるガス拡散層全体の凹凸が軽減するとともに表面も平坦化される。

【0032】このように平坦化したガス拡散層を使用し、電極-膜接合体を形成することによりイオン交換膜の損傷および膜厚むらを大幅に軽減することができる。これによりホットプレスなどによる電極-膜接合体形成時に、イオン交換膜の部分的な薄膜化を抑制することができるため、機械的強度を確保し易くなるとともに水素のクロスリークの増大が阻止され、この結果高い開回路電圧を維持しながら、耐久性を大幅に向上させることができる。

【0033】

【実施例】以下、本発明の具体的な態様を実施例および比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】＜実施例1＞以下の手順で一体型接合体を作製する。

【0035】ガス拡散層材料として、厚さ460μmのカーボンをクロスの表面をカーボンブラックと撥水性フッ素樹脂の混合物である撥水性カーボン層で目詰めしたもの（商品名：CARBEL-CL、ジャパングアテックス社製）を用いた。これを所定のサイズに切り出し、大気中でポリイミド製のシート（商品名：カプトンシート、デュボン社製）に挟み込み、160℃で種々のプレス圧力で5分間ホットプレスした際の厚さの変化を図1に示す。厚さはプレス機から取り出した後に測定したものである。

【0036】プレス圧力が20~30kg/cm²で緩やかな傾きとなること、および150kg/cm²以上では撥水性カーボン層の細孔が潰れる度合いが大きくなるため、ここでは50kg/cm²のプレス圧力を選択した。プレス機から取り出した後の厚さは約410μmであった。ホットプレス前後でのガス拡散層の厚さの変化についての結果を表1に示す。なお、ホットプレス後において、カーボンをクロス中に侵入している撥水性カーボン層の成分はカーボンをクロスの表面から約30μmの深さまでであった。

【0037】

【表1】ガス拡散層のホットプレス前後での厚さの変化

拡散層の構成部位	ホットプレス前 (μm)	ホットプレス後 (μm)
ガス拡散層全体	460	410
カーボンをクロス	400	350
撥水性カーボン層	60	60

【0038】主にカーボクロスにおいて、フィラメントが束状になっている糸が重なり合っている部分のフィラメント間隔が狭まることで薄くなるとともに平坦化したものと考えられる。撥水性カーボン層の厚さはほとんど変化していないが、カーボクロスの平坦化に伴い、凹凸の起伏はなだらかになった。

【0039】アノード側の触媒層を形成するために、触媒インクを使用した。このようなアノード用触媒インクとして、パーフルオロスルホン酸型イオン交換樹脂 ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$ に基づく重合単位と $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H})$ に基づく重合単位とからなる共重合体) 2.5重量%と、40%Pt担持カーボン ($\text{Pt}/\text{C}=40/60$) 7.5重量%の固形分組成からなる溶液を用いた。このアノード用触媒インクをPt付着量が $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように、上記ガス拡散層の撥水性カーボン層側の表面上に塗布し乾燥させ電極を作製した。

【0040】また、カソード側の触媒層を形成するための触媒インクとしては、パーフルオロスルホン酸型イオン交換樹脂 (イオン交換容量 0.91 ミリ当量/g 乾燥樹脂; デュボン社製商品名「ナフィオン」) 2.5重量%と、40%Pt担持カーボン ($\text{Pt}/\text{C}=40/60$) 7.5重量%の固形分組成の溶液を用いた。このカソード用触媒インクを前記アノード側の触媒層と同様にPt付着量が $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように、上記のカーボクロスの撥水性カーボン層側表面に塗布し乾燥させ*

*電極を作製した。

【0041】このようにして得られた電極は何れも 5.3cm 角に切り出して電極シートとした。イオン交換膜には、パーフルオロスルホン酸型イオン交換樹脂膜 (乾燥膜厚 $50\mu\text{m}$ 、 1.1 ミリ当量/g 乾燥樹脂; 旭硝子社製商品名「フレミオン」) を用い、両電極ともに触媒層側を内側に向けてイオン交換膜を挟み込みホットプレス接合を行い、ガス拡散層-触媒層-イオン交換膜-触媒層-ガス拡散層一体型の接合体を調製し、セルに組み込むことにより単セルを作製した。

【0042】この単セルを用いて、常圧、セル温度 80°C 、燃料ガスに水素/空気を用い、燃料利用率は水素 70% 、空気 40% として発電試験を行った。初期時および $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 定電流駆動の連続発電試験における 100 時間後の開回路電圧とセル電圧および空気出口ライン中の水素濃度を測定し、結果を表2に示した。

【0043】<比較例1>実施例1において触媒層をCARBEL-CLに塗布する前にガス拡散層自体をホットプレスする工程を省略した以外は何ら変更することなく、実施例1を繰り返し同様に一体型の接合体を作製した。これをセルに組み込み、単セルを作製し、実施例1と同様の条件で連続発電試験を行い、初期時および 100 時間後の結果を同様に表2に併せて示した。

【0044】

【表2】実施例1および比較例1の連続試験結果

例	試験時間	開回路電圧(V)	セル電圧(V)	空気出口ライン中の水素濃度 (ppm)
実施例1	初期	0.88	0.63	約10
	100時間後	0.88	0.63	約10
比較例1	初期	0.82	0.62	約10
	100時間後	0.77	0.55	数千

【0045】比較例1で調製された接合体では、初期時において既に水素のクロスリーク量を反映する開回路電圧が実施例1の場合 0.88V に対して 0.82V と低かった。これに対して、空気出口ライン中の水素濃度については、実施例1と比較例1とでほとんど差が無かったが、これについては空気極上のPt触媒により漏れ込んだ水素が燃焼されたためと考えられる。この反応に費やされたエネルギーが大きいために、開回路電圧が下がったものと推察される。

【0046】また、連続試験での 100 時間後の開回路電圧において、本発明品 (実施例1) では 0.88V のまま変化はみられないが、従来品 (比較例1) では 0.77V まで低下した。これは、空気出口ライン中の水素濃度が本発明品では初期時と変わらず約 10ppm であるのに対し、従来品では初期時の約 10ppm に対し数千ppmまで極端に増大している。これは膜が破れたか

あるいは極端に薄膜化したことによるものと考えられる。すなわち、比較例1による接合体では、電極のホットプレス接合時に電極の凹凸や表面突起物のために膜厚むらが発生したために部分々々で数 μm にまで薄膜化しており、その部分がセパレーターで押しつけられたことにより発電中に押し切れたか、あるいは極端に薄膜化したものと考えられる。これに対して、実施例1による接合体では、接合時にイオン交換膜と電極との接合面が平坦になっているため、膜厚むらが少なくイオン交換膜が概ね $40\mu\text{m}$ 以上の膜厚を確保しており、結果として膜の押し切れや膜破れを防ぐことができた。

【0047】

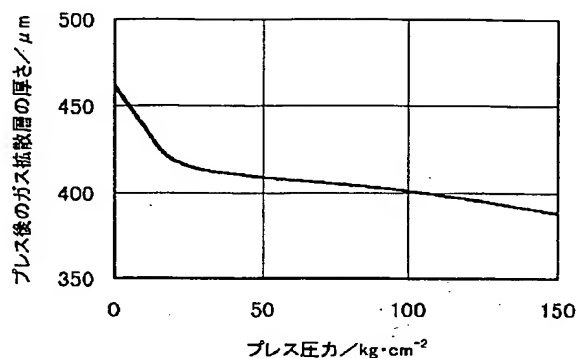
【発明の効果】本発明による平坦化したガス拡散層を使用して電極-イオン交換膜接合体を形成することによりイオン交換膜の損傷および膜厚むらを大幅に軽減することができる。この結果、接合体の状態でのイオン交換膜

の薄膜化や膜の押し切れを防ぎ、高い開回路電圧を有しながら耐久性を大幅に向上させた固体高分子型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における160℃におけるプレス圧力とプレス後のガス拡散層の厚さの関係を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01M 8/10

識別記号

F I

H01M 8/10

タームコード (参考)

(72) 発明者 遠藤 栄治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

F ターム (参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB03
DD06 EE05 EE08 EE18 HH03
HH05 HH08 HH09
5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 CX03
EE05 EE19 HH03 HH05 HH08
HH09